

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/523,397
Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016550 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01B 31/02

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002499

(22) Date de dépôt international : 8 août 2003 (08.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02 10 115 8 août 2002 (08.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, Rue Michel-Ange,
F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BEGUIN,
François [FR/FR]; 6, Rue de la Bascule, F-45100 OR-
LEANS (FR). DELPEUX, Sandrine [FR/FR]; 17, Rue
Paul Carpentier, F-45110 CHATEAUNEUF/LOIRE (FR).
SZOSTAK, Katarzyna [PL/PL]; Sw Antoniego 21, 61359
POZNAN (PL).

(74) Mandataires : ARMENGAUD, Alain etc.; Cabinet AR-
MENGAUD AINE, 3, Avenue Bugeaud, F-75116 PARIS
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OPENING CARBON NANOTUBES AT THE ENDS THEREOF AND IMPLEMENTATION

(54) Titre : PROCEDE D'OUVERTURE DE NANOTUBES DE CARBONE A LEURS EXTREMITÉ ET APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to an efficient and non-damaging method for opening carbon nanotubes which consists in carrying out two oxidation stages. The first stage is carried out in a liquid phase in concentrated acid, the second stage being carried out in a gaseous phase.

(57) Abrégé : L'invention vise en procédé efficace et non endommageant d'ouverture de nanotubes de carbone multiparois obtenus par des procédés catalytiques, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide, la seconde en phase gazeuse. Sans figure.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/016550 A2

**« Procédé d'ouverture de nanotubes de carbone à
leurs extrémités et applications »**

La présente invention concerne d'une manière générale le post traitement des nanotubes de carbone et leurs applications. En particulier, la présente invention vise un procédé d'ouverture des nanotubes de carbone à leurs
5 extrémités et plus spécialement de nanotubes de carbone multiparois.

La plupart des méthodes de synthèse, produisent des nanotubes de carbone avec des extrémités fermées ce qui peut, par exemple, provoquer l'inclusion d'impuretés provenant du
10 milieu réactionnel dans le canal central du nanotube. Ceci se produit, notamment, lors des synthèses catalytiques des nanotubes de carbone. De plus, lorsque les nanotubes sont initialement ouverts, ils peuvent aussi se refermer lors de post-traitements à haute température.

15 L'intérêt d'avoir des nanotubes de carbone ouverts est d'abord la possibilité de remplir leur canal central par de nombreuses espèces notamment conductrices (métaux, polymères conducteurs,...) de manière à fabriquer des nanofils conducteurs pour des applications en nanoélectronique. Les nanotubes de
20 carbone remplis se révèlent aussi d'un intérêt grandissant dans les applications catalytiques, et pour le stockage d'énergie. Par ailleurs, les nanotubes de carbone creux peuvent s'avérer être d'excellents réservoirs de gaz, comme l'hydrogène, le gaz naturel...

25 Il est maintenant bien connu que la présence de défauts topologiques est nécessaire pour fermer les plans de graphène aux extrémités des nanotubes de carbone. Selon la loi d'Euler, six pentagones sont nécessaires pour assurer la fermeture des nanotubes de carbone à chaque extrémité. Ces régions de
30 tension sont bien entendu les sites les plus utiles pour les

réactions d'addition, en particulier sur les doubles liaisons reliant une paire de pentagones.

Parmi les méthodes proposées pour ouvrir les nanotubes, on citera l'oxydation chimique par les oxydants forts en phase
5 liquide (acide nitrique, acide sulfurique ou mélange de ces deux acides, permanganate de potassium...), les réactions en phase gazeuse sous courant d'air à des températures variant de 500°C à 700°C et depuis peu, le broyage par choc en particulier pour couper et raccourcir les nanotubes ou encore
10 la sonication.

L'oxydation sous air ou sous oxygène n'est pas assez sélective. Ces traitements conduisent à une perte importante de matière et les plans de graphène externes sont souvent sérieusement endommagés en raison du caractère incontrôlable
15 de la réaction.

D'autres travaux ont préconisé d'utiliser du CO₂ à 850°C mais à de telles températures, qui sont proches des conditions généralement utilisées pour activer les matériaux carbonés, les rendements en nanotubes ouverts sont très faibles, la
20 perte de masse est très importante et les couches externes de graphène sont fortement endommagées.

L'oxydation est bien plus homogène lorsque les nanotubes de carbone sont dispersés dans une solution oxydante. Par exemple, les nanotubes de carbone obtenus par décomposition de l'acétylène à 600°C sur des particules de cobalt supportés par des zéolithes contiennent souvent des impuretés carbonées et ont des extrémités fermées. Il est alors possible de procéder à une attaque par le permanganate de potassium à la fois pour
25 éliminer partiellement ces impuretés par oxydation et pour ouvrir une partie des extrémités des nanotubes de carbone.
30

Cependant, là encore, les résultats en matière d'efficacité et de sélectivité s'avèrent nettement insuffisants.

Les inventeurs ont constaté que ces inconvénients pouvaient être surmontés en soumettant des nanotubes à deux étapes d'oxydation distinctes, réalisées dans des conditions déterminées.

5 L'invention a ainsi pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir rapidement et avec efficacité l'ouverture de nanotubes de carbone, tout en préservant leur morphologie, leur qualité, et avec des pertes réduites.

10 Ainsi, le procédé d'ouverture de nanotubes de carbone selon l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide dans un acide concentré, la seconde en phase gazeuse.

15 L'étape d'oxydation en phase liquide permet alors d'obtenir directement des nanotubes ouverts. De plus, cela offre l'avantage de rendre accessible la majeure partie des impuretés métalliques résiduelles enfermées aux extrémités, par exemple à la suite des synthèses effectuées en présence de catalyseur.

20 Le carbone désordonné apparaissant lors de la réaction d'oxydation en phase liquide est éliminé au cours de la seconde étape en phase gazeuse.

Avantageusement, les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone multiparois.

25 Plus particulièrement, l'acide concentré est l'acide nitrique.

Préférentiellement, l'acide nitrique concentré est utilisé en excès.

30 Des résultats satisfaisants sont ainsi obtenus avec 1 g de nanotubes de carbone dans 0,5 litre à 2 litres de HNO_3 concentré, notamment de HNO_3 à 60%-75% en poids, en particulier 1 litre d'acide nitrique à une concentration de l'ordre de 68-70% en poids.

Selon une mise en œuvre particulière de l'invention, cette étape d'oxydation est réalisée à reflux, sous agitation.

De manière avantageuse, le chauffage à reflux durera de 30 à 50 minutes, notamment environ 35 minutes.

5 Aux fins de purification, on procède à une étape complémentaire d'oxydation en phase gazeuse, à basse température.

10 C'est plus particulièrement cette étape qui permet d'éliminer par oxydation ménagée les structures carbonées désordonnées provenant de l'ouverture des extrémités des nanotubes de carbone lors de l'étape d'ouverture par oxydation en phase liquide.

Avantageusement, une mise en œuvre particulière de cette étape consiste en un traitement d'environ 1 à 2 heures, 15 notamment sous CO_2 à 500 à 600°C, en particulier de 500 à 550°C et notamment de 525°C, de 1 à 1h40 min.

Plus particulièrement encore, le procédé selon l'invention sera mis en œuvre avec une vitesse linéaire dudit dioxyde de carbone de 40 à 100 cm/min, notamment de 50 à 20 70 cm/min, en particulier de l'ordre de 60 cm/min.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend entre ladite première étape d'oxydation en phase liquide et ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse, une étape intermédiaire de filtration et de lavage des nanotubes 25 ouverts, notamment par de l'eau distillée. Le procédé selon l'invention pourra comprendre une étape supplémentaire de traitement à l'acide chlorydrique afin d'éliminer les éventuelles particules métalliques, initialement piégées dans le canal central, et libérées lors de l'ouverture des 30 nanotubes.

La mise en oeuvre des dispositions qui précèdent, combinant une réaction en phase liquide suivie d'une réaction en phase gazeuse, permet d'obtenir des rendements d'au moins

90% en nanotubes ouverts, sans détérioration de la surface des nanotubes et de la pureté qui reste à des taux supérieurs à 97%.

L'efficacité de l'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple détaillé ci dessous en référence aux figures dans lesquelles :

- La Figure 1 représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de nanotubes de carbone après un traitement $\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$ selon l'invention,

- La Figure 2 représente un cliché obtenu par microscopie électronique à transmission (MET) de nanotubes de carbone après traitement $\text{HNO}_3 + \text{CO}_2$ selon l'invention,

- La Figure 3 représente un cliché MET (mode de franges de réseau CO_2) d'une extrémité ouverte d'un nanotube de carbone après un traitement selon le procédé de l'invention, et

- La Figure 4 représente des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K des nanotubes de carbone avant (courbe extrait plein) et après mise en œuvre du procédé selon l'invention (courbe en pointillés).

Le procédé de l'invention a été optimisé sur des nanotubes de carbone multiparois synthétisés par décomposition de l'acétylène à 600°C sur des solutions solides de $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$.

Au cours d'une première étape, les nanotubes de carbone sont dispersés dans l'acide nitrique concentré et oxydés à reflux (130°C) pendant 35 minutes sous agitation continue (1 g de nanotubes dans 1 litre d'acide à 69% en poids). Ensuite, le mélange est filtré, puis le solide est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre de filtrat. Cette première étape d'oxydation permet l'ouverture des tubes.

On procède ensuite à une oxydation douce à l'aide d'un courant de CO_2 à faible température. Cette réaction est basée sur la réaction de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ($\Delta H = +159 \text{ kJ/mole}$)).

La poudre de nanotubes de carbone est placée dans un creuset en quartz équipé d'un disque en verre fritté poreux permettant d'introduire un flux ascendant de CO_2 , à raison d'une vitesse linéaire de 60 cm/min, à 525°C.

5 La réaction est effectuée pendant environ 60 à 100 min. On obtient une oxydation sélective des nanostructures de carbone désordonnées qui sont produites durant la première réaction d'oxydation.

La perte de masse cumulée reste inférieure à 50%.

10 L'utilisation d'un microscope électronique à balayage (Hitachi S 4200) permet d'évaluer la qualité des échantillons de nanotubes (Figure 1).

L'observation par MET à 200 kV (Philips CM20) montre l'efficacité de ce procédé quant à l'ouverture des nanotubes
15 aux extrémités (Figures 2 et 3). Pour cette observation, les échantillons sont soumis à une sonication dans de l'éthanol anhydre et une gouttelette est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

La texture poreuse des nanotubes de carbone est
20 caractérisée par l'adsorption d'azote à 77°K (Micrometrics, ASAP 2000). Avant les expériences d'adsorption, les échantillons sont dégazés à 350°C (10^{-6} mbar) durant 12 h.

Après l'ouverture, on peut procéder à un autre traitement thermique à haute température, à 1600 - 2800°C, pendant
25 plusieurs heures, sous azote, pour graphitiser les couches aromatiques des parois et permettre la sublimation du Co métallique.

Le diamètre des tubes diminue légèrement à la suite du traitement d'oxydation et le taux d'ouverture est supérieur à
30 90% (Figure 2 ; les flèches montrent des tubes ouverts). La qualité des échantillons n'est pas affectée par le traitement d'ouverture et les teneurs en nanotubes sont supérieures à 97%.

Les observations de TEM en mode de franges de réseau 002 montrent que les parois ne sont pas endommagées (Figure 3).

Les nanotubes de carbone utilisés présentent un fort enchevêtrement. L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K est de type IV, caractéristique d'un solide mésoporeux gonflant (Figure 4). Leur surface BET est de 220 m²/g et le volume mésoporeux est très important (environ 1 cm³/g), avec un diamètre BJH de l'ordre de 15 nm qui correspond aux ménisques définis par l'enchevêtrement des nanotubes. Après ouverture des extrémités selon l'invention, le volume mésoporeux augmente jusqu'à environ 1,6 cm³/g. La surface BET est alors de l'ordre de 300 m²/g, ce qui démontre l'intérêt de ces nanotubes pour le stockage de l'énergie ou de gaz.

Le procédé ci-dessus est appliqué à des nanotubes présentant des diamètres extérieurs de 7 à 25 nm environ, mais peut être appliqué à des nanotubes de plus gros diamètres en ajustant le temps de traitement à l'acide nitrique et au CO₂.

Ce procédé est bien entendu utilisable avec des nanotubes de carbone autres que ceux obtenus par des procédés catalytiques.

L'ouverture de nanotubes de carbone avec une très forte cristallinité, notamment ceux qui sont synthétisés par vaporisation du graphite, nécessitera des temps de réaction plus longs.

Le procédé selon l'invention sera alors efficace dans le cadre de l'ouverture de nanotubes de carbone. Plus particulièrement, on appliquera le procédé selon l'invention à l'ouverture de nanotubes de carbone multiparois.

Plus particulièrement, on appliquera le procédé selon l'invention à des nanotubes de carbone multiparois ayant un diamètre extérieur compris entre 7 et 25 nm.

Plus particulièrement encore, les nanotubes de carbone multiparois sur lesquels on appliquera le procédé selon

l'invention seront obtenus par décomposition de l'acétylène à 600°C sur une solution solide $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$.

5 Tous les nanotubes de carbone ainsi traités et ouverts se révéleront d'un intérêt économique et industriel fort en particulier dans leur utilisation pour la fabrication de nanofils conducteurs, pour le stockage de l'énergie, pour le stockage ou la filtration des gaz et/ou pour la réalisation de support de catalyseur.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé d'ouverture de nanotubes de carbone, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide dans un acide concentré, la seconde en phase gazeuse.

5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone multiparois.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide concentré est de l'acide nitrique, de préférence
10 utilisé en excès.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on utilise 1 g de nanotubes de carbone dans 0,5 litres à 2 litres d'acide nitrique concentré à 60-75% en poids, en particulier, 1 litre d'acide nitrique à une
15 concentration de l'ordre de 68-70% en poids.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé par un chauffage à reflux, sous agitation.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite seconde étape d'oxydation en
20 phase gazeuse est une oxydation desdits nanotubes par du dioxyde de carbone à basse température.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le traitement des nanotubes de carbone avec ledit dioxyde de carbone de 500 à 600°C, pendant 1 à 2h, en particulier de 500
25 à 550°C, pendant 1h à 1h40 min.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, entre ladite première étape d'oxydation en phase liquide et ladite seconde étape d'oxydation en phase gazeuse, une étape intermédiaire de
30 filtration et de lavage desdits nanotubes ouverts, notamment par de l'eau distillée.

9. Utilisation des nanotubes obtenus par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour le stockage de l'énergie, pour le stockage ou la filtration des gaz et/ou pour la réalisation de support de catalyseur.

5

1/4

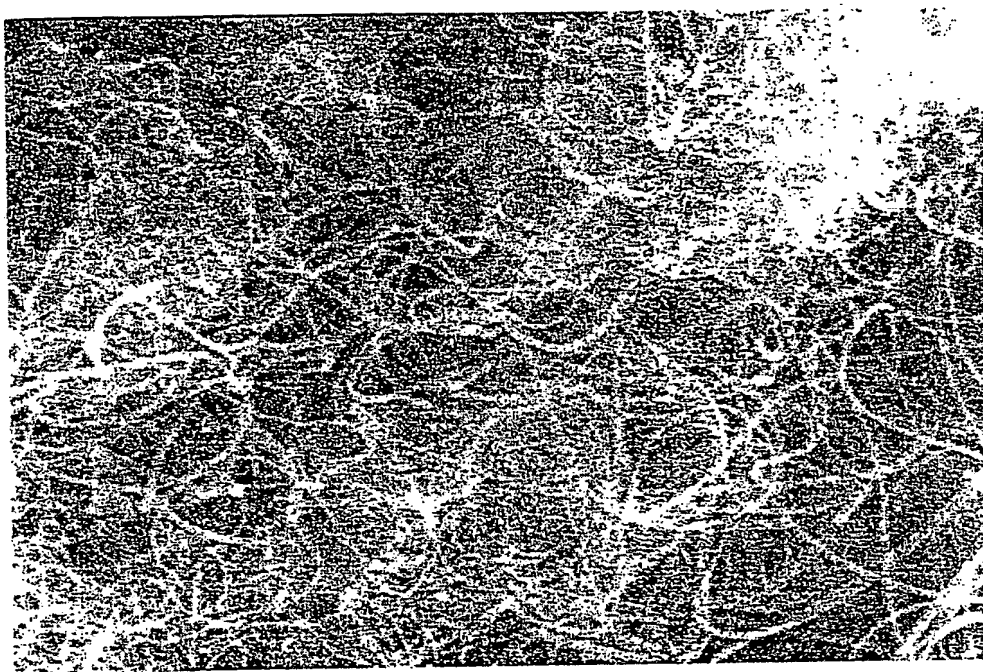


Figure 1

2/4

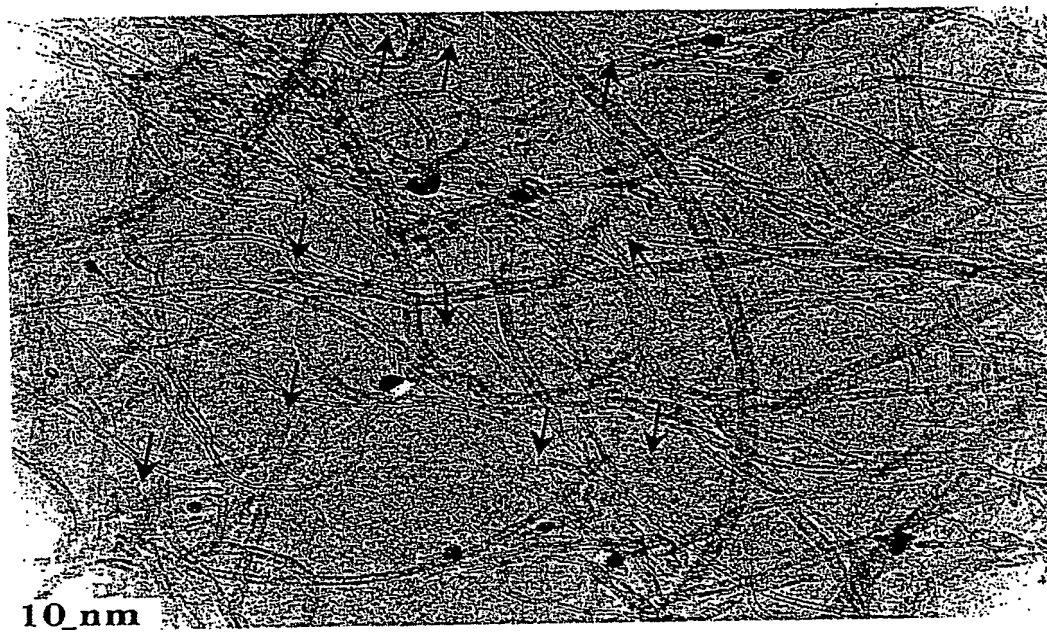


Figure 2

3/4

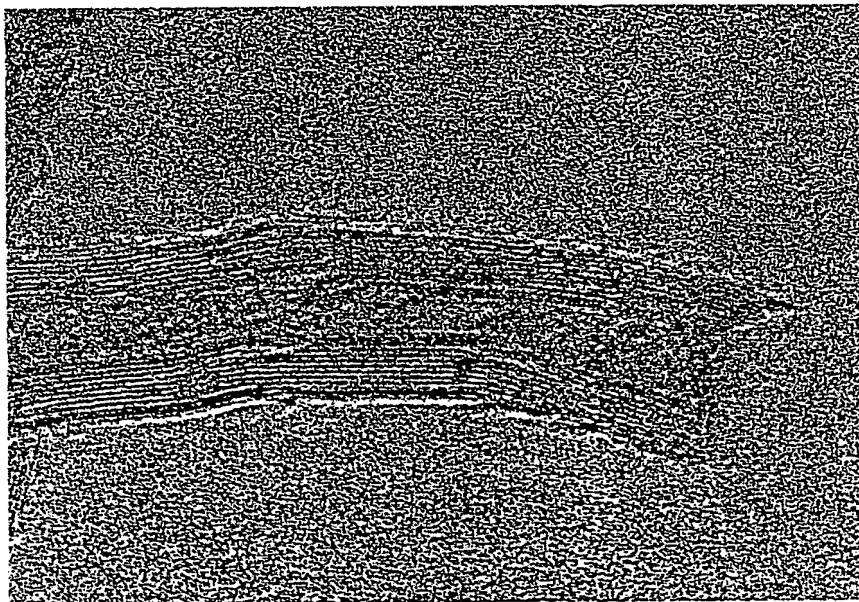


Figure 3

4/4

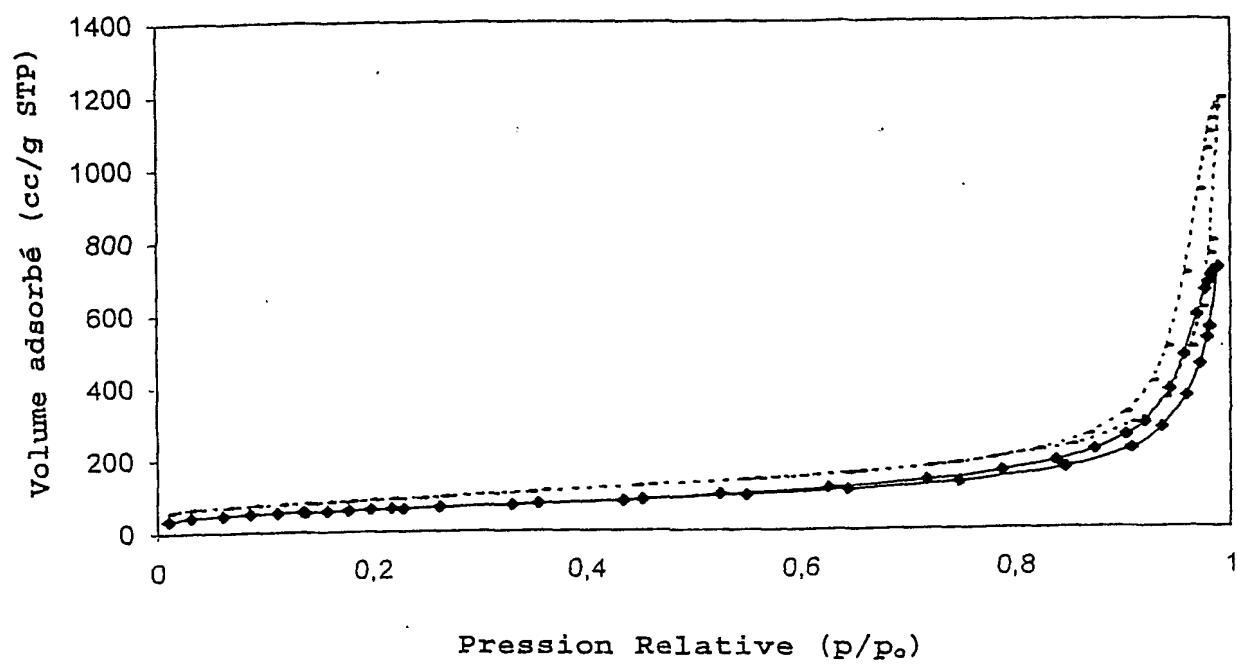


Figure 4

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 février 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/016550 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C01B 31/02**

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002499

(22) Date de dépôt international : 8 août 2003 (08.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02 10 115

8 août 2002 (08.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, Rue Michel-Ange,
F-75794 PARIS CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BEGUIN, François** [FR/FR]; 6, Rue de la Bascule, F-45100 ORLEANS (FR). **DELPEUX, Sandrine** [FR/FR]; 17, Rue Paul Carpentier, F-45110 CHATEAUNEUF/LOIRE (FR). **SZOSTAK, Katarzyna** [PL/PL]; Sw Antoniego 21, 61359 POZNAN (PL).

(74) Mandataires : **ARMENGAUD, Alain** etc.; Cabinet ARMENGAUD AINE, 3, Avenue Bugeaud, F-75116 PARIS (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OPENING CARBON NANOTUBES AT THE ENDS THEREOF AND IMPLEMENTATION

(54) Titre : PROCEDE D'OUVERTURE DE NANOTUBES DE CARBONE A LEURS EXTREMITÉ ET APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention relates to an efficient and non-damaging method for opening carbon nanotubes which consists in carrying out two oxidation stages. The first stage is carried out in a liquid phase in concentrated acid, the second stage being carried out in a gaseous phase.

(57) Abrégé : L'invention vise en procédé efficace et non endommageant d'ouverture de nanotubes de carbone multiparois obtenus par des procédés catalytiques, caractérisé en ce qu'il comprend deux étapes d'oxydation, la première en phase liquide, la seconde en phase gazeuse.



WO 2004/016550 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/02499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SMITH M.R., BITTNER E., BOCKRATH B.: "Hydrogen storage on carbon single-walled nanotubes" CARBON'01, PROCEEDINGS OF THE 25TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON, PAPER NO. 36.5, LEXINGTON, KY: AMERICAN CARBON SOCIETY, 12 - 18 July 2001, XP008026875 the whole document	1-3,5-7, 9
A	----- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2004

Date of mailing of the international search report

12/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/02499

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DILLON A D ET AL: "A SIMPLE AND COMPLETE PURIFICATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBEMATERIALS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 16, 10 November 1999 (1999-11-10), pages 1354-1358, XP000875153 ISSN: 0935-9648 page 1357, line 8 -page 1358, line 11	1-3,5,8, 9
A	----	4,6,7
A	COLOMER J-F ET AL: "PURIFICATION OF CATALYTICALLY PRODUCED MULTI-WALL NANOTUBES" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 94, no. 24, 21 December 1998 (1998-12-21), pages 3753-3758, XP000799754 ISSN: 0956-5000 pages 3753,3754 "2-Experimental"	1,2
A	----	1
A	WO 96 09246 A (ISIS INNOVATION LIMITED) 28 March 1996 (1996-03-28) page 3, line 33 -page 4, line 33 example 1	1
A	----	1
A	DUJARDIN E ET AL: "PURIFICATION OF SINGLE-SHELL NANOTUBES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 10, no. 8, 2 June 1998 (1998-06-02), pages 611-613, XP000766730 ISSN: 0935-9648 the whole document	1
A	----	1
P,A	US 5 698 175 A (EBBESEN THOMAS ET AL) 16 December 1997 (1997-12-16) claims 1,3 column 1, line 15 -column 2, line 4 column 2, line 16 -column 3, line 29	1,9

	WO 02 083556 A (GOTO HAJIME ;FUJIWARA YOSHIYA (JP); HONDA MOTOR CO LTD (JP); PRADH) 24 October 2002 (2002-10-24) claim 20	

	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/02499

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	SMITH JR MILTON R ET AL: "Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide" CARBON, vol. 41, no. 6, 2003, pages 1221-1230, XP002268258 pages 1221,1222 "1.Introduction" page 1229, "4.Summary and conclusions" -----	1-9
A	US 5 346 683 A (GREEN MALCOLM L H ET AL) 13 September 1994 (1994-09-13) -----	
A	AJAYAN P M ET AL: "OPENING CARBON NANOTUBES WITH OXYGEN AND IMPLICATIONS FOR FILLING" NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON, GB, vol. 362, 8 April 1993 (1993-04-08), pages 522-525, XP000971319 ISSN: 0028-0836 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 03/02499

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9609246	A	28-03-1996	DE 69510552 D1 DE 69510552 T2 EP 0782543 A1 WO 9609246 A1 US 6090363 A	05-08-1999 21-10-1999 09-07-1997 28-03-1996 18-07-2000
US 5698175	A	16-12-1997	JP 2595903 B2 JP 8012310 A	02-04-1997 16-01-1996
WO 02083556	A	24-10-2002	WO 02083556 A2 US 2003031620 A1	24-10-2002 13-02-2003
US 5346683	A	13-09-1994	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/02499

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B31/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SMITH M.R., BITTNER E., BOCKRATH B.: "Hydrogen storage on carbon single-walled nanotubes" CARBON'01, PROCEEDINGS OF THE 25TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON, PAPER NO. 36.5, LEXINGTON, KY: AMERICAN CARBON SOCIETY, 12 - 18 juillet 2001, XP008026875 le document en entier	1-3,5-7, 9
A	--- -/--	4

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/02499

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DILLON A D ET AL: "A SIMPLE AND COMPLETE PURIFICATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE MATERIALS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 16, 10 novembre 1999 (1999-11-10), pages 1354-1358, XP000875153 ISSN: 0935-9648 page 1357, ligne 8 -page 1358, ligne 11	1-3,5,8, 9
A	---	4,6,7
A	COLOMER J-F ET AL: "PURIFICATION OF CATALYTICALLY PRODUCED MULTI-WALL NANOTUBES" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 94, no. 24, 21 décembre 1998 (1998-12-21), pages 3753-3758, XP000799754 ISSN: 0956-5000 pages 3753,3754 "2-Experimental"	1,2
A	---	
A	WO 96 09246 A (ISIS INNOVATION LIMITED) 28 mars 1996 (1996-03-28) page 3, ligne 33 -page 4, ligne 33 exemple 1	1
A	---	
A	DUJARDIN E ET AL: "PURIFICATION OF SINGLE-SHELL NANOTUBES" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 10, no. 8, 2 juin 1998 (1998-06-02), pages 611-613, XP000766730 ISSN: 0935-9648 le document en entier	1
A	---	
A	US 5 698 175 A (EBBESEN THOMAS ET AL) 16 décembre 1997 (1997-12-16) revendications 1,3 colonne 1, ligne 15 -colonne 2, ligne 4 colonne 2, ligne 16 -colonne 3, ligne 29	1
P,A	---	
P,A	WO 02 083556 A (GOTO HAJIME ;FUJIWARA YOSHIYA (JP); HONDA MOTOR CO LTD (JP); PRADH) 24 octobre 2002 (2002-10-24) revendication 20	1,9

	-/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/02499

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
T	SMITH JR MILTON R ET AL: "Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide" CARBON, vol. 41, no. 6, 2003, pages 1221-1230, XP002268258 pages 1221,1222 "1.Introduction" page 1229, "4.Summary and conclusions"	1-9
A	US 5 346 683 A (GREEN MALCOLM L H ET AL) 13 septembre 1994 (1994-09-13)	
A	AJAYAN P M ET AL: "OPENING CARBON NANOTUBES WITH OXYGEN AND IMPLICATIONS FOR FILLING" NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON, GB, vol. 362, 8 avr11 1993 (1993-04-08), pages 522-525, XP000971319 ISSN: 0028-0836	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 03/02499

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9609246	A	28-03-1996	DE 69510552 D1 DE 69510552 T2 EP 0782543 A1 WO 9609246 A1 US 6090363 A	05-08-1999 21-10-1999 09-07-1997 28-03-1996 18-07-2000
US 5698175	A	16-12-1997	JP 2595903 B2 JP 8012310 A	02-04-1997 16-01-1996
WO 02083556	A	24-10-2002	WO 02083556 A2 US 2003031620 A1	24-10-2002 13-02-2003
US 5346683	A	13-09-1994	AUCUN	

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 22 FEB 2005

WIPO

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/02499	Date du dépôt international (jour/mois/année) 08.08.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 08.08.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C01B31/02		
Déposant CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE et al		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.



2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

- ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 08.03.2004	Date d'achèvement du présent rapport 18.02.2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé Rigondaud, B N° de téléphone +31 70 340-2327 

PCT/FR 03/02499

Formulaire PCT/PEA/409 (Janvier 2004)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n°

PCT/FR 03/02499

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration Nouveauté	Oui:	Revendications	2-5,7,8
	Non:	Revendications	1,6,9
Activité inventive	Oui:	Revendications	
	Non:	Revendications	1-9
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-9
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: SMITH M.R., BITTNER E., BOCKRATH B.: "Hydrogen storage on carbon single-walled nanotubes" CARBON'01, PROCEEDINGS OF THE 25TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CARBON, PAPER NO. 36.5, LEXINGTON, KY: AMERICAN CARBON SOCIETY, 12 juillet 2001 (2001-07-12), - 18 juillet 2001 (2001-07-18) XP008026875
- D2: DILLON A D ET AL: "A SIMPLE AND COMPLETE PURIFICATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBEMATERIALS" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 16, 10 novembre 1999 (1999-11-10), pages 1354-1358, XP000875153 ISSN: 0935-9648

1- Remarque:

Le document D1 comprend deux feuilles sans numéro de page. Pour des raisons de clarté, D1 est numéroté de la page 1 à la page 4.

2- Nouveauté:

2-1 Revendications 1, 6, 9:

Le document D1 propose une étude comparative de la capacité d'adsorption en hydrogène de nanotubes de carbone simple paroi portant sur deux lots commerciaux de nanotubes de carbone (D1, page 1, colonne de droite, dernier paragraphe):

- un premier lot dénommé "As Prepared Grade" que l'on peut qualifier de produit brut.
- un deuxième lot dénommé "Purified Grade". Ce lot dénommé "Purified Grade" a déjà subi une oxydation à l'acide nitrique 2,6 M (15% masse) (voir D1, page 3, colonne de gauche).

Oxydation à l'acide nitrique suivi d'une oxydation en phase gazeuse:

D1 considère l'adsorption d'hydrogène sur ce deuxième lot, puis sur ce lot ayant subi en plus une seconde oxydation réalisée sous courant de CO₂ à environ 600°C (D1, pages 3 et 4). La durée de cette seconde oxydation n'est pas précisée.

D1 souligne que cette seconde oxydation conduit à une augmentation significative de la capacité de stockage en hydrogène de ce deuxième lot ainsi traité sous courant de CO₂ (D1, page 4, colonne de droite, dernier paragraphe et page 4, figures 6 et 7) par rapport au même lot non traité sous ce courant de CO₂.

Les figures 6 et 7 (D1, page 4, colonne de droite) traduisent l'augmentation de capacité de stockage de nanotubes de carbone qui ont donc subi:

- une première oxydation en phase liquide (acide nitrique 2,6M, 12 heures)
- puis une seconde oxydation en phase gazeuse (CO₂, 600°C).

Acide concentré:

L'expression "acide concentré" possède un sens relatif qui ne peut permettre de délimiter l'objet de la revendication 1 de la présente demande par rapport à D1 (PCT International Search and Preliminary Examination Guidelines, page 44, paragraphe 5.34).

Nanotubes de carbones ouverts:

Il n'est pas explicitement écrit que les nanotubes du lot "Purified Grade" sont ouverts.

Cependant, il est tout à fait connu de l'homme du métier que les procédés de synthèse conduisent d'une part à des nanotubes de carbone obstrués et que l'on peut d'autre part ouvrir chimiquement notamment par une oxydation acide en phase liquide.

Lorsque D1 compare l'adsorption en H₂ de nanotubes du lot "Purified Grade" tel quel (courbe A, figure 5) avec le même lot traité à 700°C sous courant d'hélium, D1 précise alors page 3, colonne de droite, que la faible différence d'adsorption en faveur du produit traité en température peut raisonnablement s'expliquer par l'élimination de groupes fonctionnels bloquant des sites d'adsorption. Mais D1 précise qu'il est peu probable, considérant le diamètre moyen de ces nanotubes (1,2 nm), que ces groupes aient pu obstrués les ouvertures de ces nanotubes, ce qui signifie que ces nanotubes sont ouverts. Les extrémités de ces nanotubes ont été éliminées par le traitement d'oxydation subi par le lot "Purified Grade".

En résumé, D1 présente une étude sur l'adsorption de nanotubes de carbone qui ont subi une oxydation en phase liquide dans un acide (conduisant à une ouverture de ces nanotubes), puis une oxydation en phase gazeuse. Cette oxydation en deux étapes a conduit à des nanotubes de carbone ouverts et purifiés.

Par conséquent, l'objet des revendications 1, 6 et 9 n'est pas nouveau.

3- Activité inventive:

3-1 Revendications 2,3,5:

Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit donc un procédé selon la présente revendication 1 mais appliqué à des nanotubes de carbone simple paroi.

Il est évident pour l'homme du métier, à la lecture du document D1, d'appliquer ce procédé à des nanotubes multiparois avec un effet correspondant.

Par conséquent, l'objet des revendication 2, 3, 5 n'est pas considérée comme inventif.

3-2 Revendication 7:

Le document D1 indique une oxydation sous un courant de CO₂ à environ 600°C sans préciser la durée. Cependant, le seul paramètre de la durée indiqué dans la présente revendication 7 ne saurait apporté une activité inventive à cette revendication dont une partie fondamentale de l'objet, à savoir l'utilisation de CO₂ entre 500 et 600°C, est déjà connue de D1.

Le choix de cette durée semble découler d'une démarche normale de l'homme du métier. De plus, aucun effet inattendu ni propriété inattendue résultant du choix de cette durée n'est indiqué dans la demande.

Par conséquent, l'objet de la revendication 7 n'est pas considéré comme inventif.

3-3 Revendication 4:

Le choix d'un acide concentré à 60-75% en poids apparait plus comme un choix pour

RAPPORT D'EXAMEN

Demande internationale n° PCT/FR 03/02499

PRELIMINAIRE INTERNATIONAL - FEUILLE SEPAREE

raccourcir la durée de l'étape d'oxydation à reflux, à savoir de 30 à 50 minutes dans la présente demande contre 12 heures dans le document D1, que comme un choix conduisant à un effet technique particulier.

L'objet de la revendication n'est par conséquent pas considéré comme inventif.

3-4 Revendication 8:

Le document D1 ne précise pas l'existence d'une étape intermédiaire de filtration et de lavage des nanotubes ayant subi la première étape d'oxydation en phase liquide.

Cependant, la filtration et le lavage à l'eau distillée de nanotubes de carbone oxydés à reflux constitue une étape classique inhérente à ce traitement d'oxydation et bien connue de l'homme de l'art. Par exemple, le document D2 rapporte cette étape intermédiaire (voir page 1354, colonne de droite, dernier paragraphe) entre une première oxydation de nanotubes à reflux dans une solution d'acide nitrique et une seconde oxydation à l'air.

Par conséquent, l'objet de la revendication 8 n'est pas considéré comme inventif.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.